

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-42550

(P2002-42550A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 G 3 0 1
13/00		13/00	Z 5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/36		H 0 1 M 10/36	A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-231842(P2000-231842)

(22) 出願日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 堀切 智成

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

Fターム(参考) 5G301 CA02 CA30 CD01

5H029 AM11

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性固体電解質、その製造方法及びイオン伝導性固体電解質素子

(57) 【要約】

【課題】 シリカメソ構造体の配向性を有し、イオン伝導方向に異方性を有した高いイオン伝導度を有する固体電解質を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持した構造に、磁場により方向性を付与したシリカメソ構造体と、該構造体に電界を印加する一対の電極とから構成され、上記電極間に印加する電界によりイオンを輸送する方向に異方性を有する高いイオン伝導度を有する固体電解質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体を用いることを特徴とするイオン伝導性固体電解質。

【請求項2】 基板上に形成された、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体を用いることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導性固体電解質。

【請求項3】 前記シリカメソ構造体の構造が2次元ヘキサゴナル構造を有し、且つ該シリカメソ構造体のメソチャンネル方向が一軸配向性を有していることを特徴とする請求項1乃至4に記載のイオン伝導性固体電解質。

【請求項4】 前記シリカメソ構造体の構造がラメラ構造を有しており、且つ層法線方向が揃っていることを特徴とする請求項1または2に記載のイオン伝導性固体電解質。

【請求項5】 前記イオン伝導性固体電解質のイオン伝導特性が少なくとも1方向以上に異方性を有していることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかの項に記載のイオン伝導性固体電解質。

【請求項6】 前記イオン伝導性固体電解質中の輸送イオンがリチウムイオンであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかの項に記載のイオン伝導性固体電解質。

【請求項7】 分子内にイオン伝導性に寄与する部位を有する、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質の存在下で、少なくとも1種類以上のケイ素化合物を加水分解する工程、該加水分解して得られた生成物を磁場で処理することにより、電解質中のメソ構造体に配向性を付与させる工程を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかの項に記載のイオン伝導性固体電解質の製造方法。

【請求項8】 分子内にイオン伝導性に寄与する部位を有する、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質の存在下で、少なくとも1種類以上のケイ素化合物を加水分解する工程、該加水分解して得られた生成物を温度制御しながら磁場で処理することにより、電解質中のメソ構造体方向に配向性を付与させる工程を含むことを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導性固体電解質の製造方法。

【請求項9】 少なくとも1種類以上の界面活性剤の存在下で、少なくとも1種類以上のケイ素化合物を加水分解して得られた生成物を、磁場で処理することで、シリカメソ構造体の方向に配向性を付与させる工程と、該シリカメソ構造体中の界面活性剤を除去し中空の構造とする工程と、該中空になったメソポア中に少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかの項に記載のイオン伝導性固体電解質の製造方法。

【請求項10】 前記中空になったメソポア中に少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程において、該イオン伝導性を有する物質を溶融させ、シリカメソ構造体中含浸させることで、該シリカメソ構造体中にイオン伝導性を有する物質を担持させることを特徴とする請求項9に記載のイオン伝導性固体電解質の製造方法。

【請求項11】 前記中空になったメソポア中に少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程において、該イオン伝導性を有する物質を溶媒に溶解させ、シリカメソ構造体中含浸させることで、該シリカメソ構造体中にイオン伝導性を有する物質を担持させることを特徴とする請求項9に記載のイオン伝導性固体電解質の製造方法。

【請求項12】 少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体と、該シリカメソ構造体に電界を印加する一対の電極とを有し、前記電極間に印加する電界によりイオンを輸送することを特徴とするイオン伝導性固体電解質素子。

【請求項13】 基板上に形成された、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体と、該シリカメソ構造体に電界を印加するための一対の電極とを有し、前記電極間に印加する電界によりイオンを輸送することを特徴とするイオン伝導性固体電解質素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、無機酸化物多孔体の応用に関連し、より詳しくは構造の制御されたシリカメソ構造体を用いて作成された新規なイオン伝導性固体電解質、その製造方法及びそれを用いたイオン伝導性固体電解質素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やノート型パソコンに代表される携帯型電子機器が普及により、さらなる軽量化、小型化が必須とされ、高エネルギー密度を持つ薄型2次電池の開発が急ピッチに進められている。特に、1990年代に入り登場したリチウム2次電池はそれまでに用いられてきた鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム電池をはるかに凌駕した放電電圧(3.6V)とエネルギー密度(120Wh/kg、300Wh/L)を持ち、ここ数年のうちにニッケル・水素電池を凌いで2次電池の主流になってきた。

【0003】この2次電池における軽量化、小型化の解決の1つに、電解質の薄膜化、固体化がある。今後普及される2次電池の出力電圧は今後高電圧化への一途をたどっており、現状で用いられている液体電解質では、液漏れや短絡、電池形状の制限などにより上記解決策には対応できなくなっている。このため高分子により液

体電解質の固体化（以下、高分子系固体電解質と呼ぶ）や、無機系固体電解質などが提案されている。

【0004】高分子系固体電解質には、大きくふたつのアプローチがある。ひとつは網の目になったポリマーマトリックス中に液体電解質を包含するゲル電解質である。ゲル電解質はモノマーを混合した液体電解質中で重合反応を行い、液体電解質で膨潤した重合体を作製するか、あらかじめ重合したポリマーを液体電解質に浸して膨潤させて作製する。

【0005】ゲル電解質においてポリマーマトリックスは基本的に液体電解質を包含する機能を有するだけでイオン伝導には寄与しない。イオン伝導を担うのは液体電解質である。ポリマーマトリックス中でイオンは比較的自由に移動できるため、ゲル電解質のイオン伝導度は液体電解質に準じる値を示す。

【0006】もう1つはポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドあるいはこれら誘導体や共重合体等ポリエーテル構造を有するポリマーに支持電解質を溶解した高分子固体電解質である。エーテル構造の酸素原子4個が1価のカチオン1個に配位することができる。このカチオンが高分子鎖のエーテル構造をホッピングしながら伝導してゆく。基本的に溶液を含まないため漏液の可能性は低い。

【0007】しかしながら、これらの高分子系固体電解質は、上記の高分子により電解液をゲル化するには高分子またはモノマーを大量に入れる必要があり、その結果、得られる高分子系電解質では元の電解液よりその伝導度が著しく低下する、また、機械的強度、熱・経時的安定性などに劣るという難点があった。

【0008】さらに、無機系固体電解質は、アルミナ系、電解質材料のガラス化による固体化、セラミックス化による結晶構造の欠陥を用いた電解質などが挙げられる。しかし、常温でのイオン伝導度が低い、形状付与が難しいなどの欠点があるため、実用化まではいたっていない。

【0009】そこで、無機、有機系固体電解質の欠点を補う材料の1つとして、多孔質材料が期待されている。多孔質材料は、吸着、分離など様々な分野で利用されている。IUPACによれば、多孔体は、細孔径が2 nm以下のマイクロポーラス、2～50 nmのメソポーラス、50 nm以上のマクロポーラスに分類される。マイクロポーラスな多孔体には天然のアルミノケイ酸塩、合成アルミノケイ酸塩等のゼオライト、金属リン酸塩等が知られている。これらは、細孔のサイズを利用した選択的吸着、形状選択的触媒反応、分子サイズの反応容器として利用されている。

【0010】報告されているマイクロポーラスクリスタルにおいては、細孔径は最大で1.5 nm程度であり、さらに径の大きな固体の合成はマイクロポアには吸着できないような嵩高い化合物の吸着、反応を行うため

に重要な課題である。この様な大きなポアを有する物質としてシリカゲル、ピラー化粘土等が知られていたが、これらにおいては細孔径の分布が広く、細孔径の制御が問題であった。

【0011】この様な背景の中、径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカの合成が、ほぼ同時に異なる二つの方法で開発された。一方は、“Nature”第359巻710頁に記載されているような界面活性剤の存在下においてケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成されるMCM-41と呼ばれる物質であり、他方は、“Journal of Chemical Society Chemical Communications”の1993巻680頁に記載されているような、層状ケイ酸の一種であるカネマイトの層間にアルキルアンモニウムをインターカレートさせて合成されるFSM-16と呼ばれる物質である。

【0012】この両者ともに、界面活性剤の集合体が鑄型となってシリカの構造制御が行われていると考えられている。これらの物質は、ゼオライトのポアに入らないような嵩高い分子に対する触媒や吸着剤として非常に有用な材料である。

【0013】このような規則的な細孔構造を有するメソポーラスシリカは、種々のマクロスコピックな形態を示すことが知られている。例示すると、薄膜、ファイバー、微小球、モノリスなどが挙げられる。これらの多様な形態制御が可能であるがゆえに、メソポーラスシリカは、触媒、吸着剤以外に、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用が期待されている。

【0014】このなかで、電子材料としての応用用途として、この細孔をイオンチャンネルとして利用する試みが行われている。例えば、“Journal of Materials Chemistry”の1999巻1475頁に記載されているものでは、アルキルポリエチレンオキシドを界面活性剤に用い、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを電解質として、ヘキサゴナル構造の細孔を有するメソポーラスシリカフィルムやモノリスを作成している。さらに、細孔内に形成される界面活性剤の集合体がイオンチャンネル構造を形成し、電解質のリチウムイオンが集合体中のポリエチレンオキシド部位を通じて移動するモデルを提案している。

【0015】従って、このメソポーラスシリカを用いることで、無機や有機電解質の欠点であった、形状付与、機械的強度などを解決した、新規なイオン伝導性固体電解質を提供できることが期待される。特に、液状電解質の漏洩は完全に無くすることが可能である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、該報告では、以下のような問題点がある。すなわち、該報告では、加水分解重縮合をしたゾル溶液をスライドガラスに

伸ばしフィルム状として、またはバルクで得られたメソポーラスシリカを粉砕し、ペレット状にして得ているため、メソ構造体の方向性がなく、ポアを配向させることができない。従って、得られるイオン輸送特性も、配向性がなくイオンチャンネルとしての特性を生かすことができない。

【0017】一方、近年の超伝導技術の発展により、強磁場が容易に利用できるようになっている。それに伴い、従来は効果が小さく注目されなかった反磁性物質に対する磁場の影響がいろいろと報告されてきている。モーゼ効果、磁気浮上、有機結晶、タンパク質、ゲルの磁場配向などは好例である。反磁性は外部磁場を打ち消すように誘起される電子の運動に起因し、ヘリウム、水素などの気体、銅、銀などの金属のほか、水や、高分子を含むほとんどの有機化合物は反磁性を示す。反磁性率は非常に小さく -10^{-7} 程度であり、分子1個が磁場中で得る磁気エネルギーは熱エネルギーに比べて極めて小さい。しかし、強力な磁場を適当な条件下で作用させると、磁場効果が現れる。例えば鉛直方向の磁場勾配(dB/dz)中に水滴があるとき、磁場と磁場勾配の積($B \cdot dB/dz$)が $1400 \text{ (T}^2/\text{m)}$ 以上になると、水に働く磁気力と重力が釣り合い、水滴が浮上する。

【0018】低分子液晶、高分子液晶などの異方性構造を有する物質は磁化率の異方性を示し磁場配向することがよく知られている。これは液晶中には、磁気異方性をもった配向ドメインが存在することによる。この様なドメインが磁場からのトルクを受け、磁場方向に回転する。すなわち磁場中に縦方向に置くか横方向に置くかにより得られる磁気エネルギーが異なる。このことを利用すると磁場内で物質を配向させることができる。従って、この性質を利用し、界面活性剤が液晶相を形成している状態に、強磁場を作用させることにより、シリカメソ構造体の方向性を制御することが可能となり、イオンチャンネルの方向が制御されたイオン伝導性固体電解質を形成することができる。

【0019】本発明は、上記問題に鑑みなされたもので、シリカメソ構造体のメソポアの配向性を有し、連続性、均一性が高く、イオン伝導性に異方性を有した高いイオン伝導度を有する固体電解質およびその製造方法を提供することを目的とするものである。また、本発明は、イオン伝導性に異方性を有した高いイオン伝導度を有する固体電解質素子を提供することを目的とするものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明の第一の発明は、イオン伝導性固体電解質である。即ち、本発明は、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体を用いることを特徴とするイオン伝導性固体電解質である。

【0021】また、本発明は、基板上に形成された、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体を用いることを特徴とするイオン伝導性固体電解質である。

【0022】前記シリカメソ構造体の構造が2次元ヘキサゴナル構造を有し、且つ該シリカメソ構造体のメソチャンネル方向が一軸配向性を有しているのが好ましい。前記シリカメソ構造体の構造がラメラ構造を有しており、且つ層法線方向が揃っているのが好ましい。前記イオン伝導性固体電解質のイオン伝導特性が少なくとも1方向以上に異方性を有しているのが好ましい。前記イオン伝導性固体電解質中の輸送イオンがリチウムイオンであるのが好ましい。

【0023】本発明の第二の発明は、イオン伝導性固体電解質の製造方法である。即ち、本発明は、分子内にイオン伝導性に寄与する部位を有する、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質の存在下で、少なくとも1種類以上のケイ素化合物を加水分解する工程、該加水分解して得られた生成物を磁場中で処理することにより、電解質中のメソ構造体に配向性を付与させる工程を含むことを特徴とする上記のイオン伝導性固体電解質の製造方法である。

【0024】また、本発明は、分子内にイオン伝導性に寄与する部位を有する、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質の存在下で、少なくとも1種類以上のケイ素化合物を加水分解する工程、該加水分解して得られた生成物を温度制御しながら磁場中で処理することにより、電解質中のメソ構造体に配向性を付与させる工程を含むことを特徴とする上記のイオン伝導性固体電解質の製造方法である。

【0025】また、本発明は、少なくとも1種類以上の界面活性剤の存在下で、少なくとも1種類以上のケイ素化合物を加水分解して得られた生成物を、磁場中で処理することで、シリカメソ構造体に配向性を付与させる工程と、該シリカメソ構造体中の界面活性剤を除去し中空の構造とする工程と、該中空になったメソポア中に少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程を含むことを特徴とする上記のイオン伝導性固体電解質の製造方法である。

【0026】前記中空になったメソポア中に少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程において、該イオン伝導性を有する物質を溶融させ、シリカメソ構造体中含浸させることで、該シリカメソ構造体中にイオン伝導性を有する物質を担持させるのが好ましい。

【0027】前記中空になったメソポア中に少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程において、該イオン伝導性を有する物質を溶媒に溶解させ、シリカメソ構造体中含浸させることで、該シリカメソ構造体中にイオン伝導性を有する物質を担持させるの

が好ましい。

【0028】本発明の第三の発明は、イオン伝導性固体電解質素子である。即ち、本発明は、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体と、該シリカメソ構造体に電界を印加する一対の電極とを有し、前記電極間に印加する電界によりイオンを輸送することを特徴とするイオン伝導性固体電解質素子である。

【0029】また、本発明は、基板上に形成された、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体と、該シリカメソ構造体に電界を印加するための一対の電極とを有し、前記電極間に印加する電界によりイオンを輸送することを特徴とするイオン伝導性固体電解質素子である。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細な実施の形態について、始めに用いる材料について、次いで製造方法について説明する。本発明に必要な材料としては界面活性剤、シリカを形成するケイ素化合物、電解質などが挙げられる。

【0031】界面活性剤は、分子内にイオン伝導性を付与する部位を含むものを用いる。すなわち、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシドなどのアルキレンエーテル構造を有するものが好ましい。従って、ポリエチレンオキシドアルキレンエーテルのような非イオン系界面活性剤等が好ましく用いられる。

【0032】但し、形成されるメソ構造がヘキサゴナル構造である場合には、始めに形成したメソ構造体の細孔から、界面活性剤を除去した後に、イオン伝導性の物質を導入することが可能であり、この場合には、用いる界面活性剤は特に限定されず、カチオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤などから適宜選択される。これらは1種類以上添加しても良い。

【0033】また、これらの界面活性剤はシリカが形成される時にミセル、より好ましくはリオトロピック液晶相を形成していなければならない。従って、溶媒を添加してこれらのミセルや液晶相の形成させる必要がある。その際の溶媒は、水が一般的であるがその他に、アルコール類、エーテル類を含む有機溶媒などを添加したものを用いても良い。これらの添加量は、シリカが形成される時に界面活性剤が臨界ミセル濃度を保つ量であって、後述するケイ素化合物の加水分解に必要な量があればよく、特に限定しない。この形成されるミセルの種類は層状ミセル、棒状ミセルなどがあげられ、リオトロピック液晶相は、ラメラ相、ヘキサゴナル相などが挙げられる。

【0034】また、シリカを形成するケイ素化合物は、加水分解重縮合などの何らかの方法でシリケートを生成する化合物であればよく、特に限定しない。具体的には

オルトケイ酸メチル、オルトケイ酸エチルなどに示される、アルコキシケイ素化合物及びヘキサメトキシジシロキサンなどに代表されるアルコキシケイ素化合物のオリゴマー、テトラクロロシランに代表されるクロロシラン化合物及びこれらのオリゴマーなどが挙げられるが、より好ましくはオルトケイ酸エチルが挙げられる。添加量は、使用する界面活性剤との相性により変化するため、特に限定しない。しかし、少なすぎるとメソ構造を固定化できず、また加えすぎるとメソ構造自体が形成されなくなる。

【0035】電解質は、広く公知の物が用いられ、特に限定されない。しかし、イオン解離能が高いもの、輸送されるイオンの対イオンの構造が大きいものが望ましい。具体的にはトリフルオロメタンスルホン酸塩、過塩素酸塩、塩化物塩、テトラ（トリフルオロメタン）アンモニウム塩などが挙げられ、塩としてはリチウム、カリウム、ナトリウムなどが挙げられる。添加量は各物質の性質により、添加量が異なるため限定はできない。しかし、少なすぎると伝導性が小さくなり、多すぎると、メソポア形成に影響が出る。また、添加する種類は1種類以上であっても良い。

【0036】ケイ素化合物の加水分解重縮合のために必要な触媒を加えても良い。具体的には硝酸、塩酸、テトラフルオロ酢酸などの酸類が挙げられ、特に揮発性の良い塩酸が好ましく用いられる。添加量は、少なくとも反応液のpHがシリカの等電点である2以下になる様に適宜決定される。

【0037】次に製造方法について説明をする。製造方法は大きく2つに分けられ、それぞれで各工程がある。まず1つ目は、イオン伝導性を有する部位を含む界面活性剤を用いて、磁場配向後に界面活性剤を除去しないでイオン伝導性固体電解質を作成する方法（以下、第1製造方法と呼ぶ）で、2つ目は、磁場配向後に界面活性剤を除去した後で、イオン伝導性物質を細孔内に導入することでイオン伝導性固体電解質を作成する方法（以下、第2製造方法と呼ぶ）である。第1製造方法はラメラ構造、ヘキサゴナル構造のいずれのメソ構造体にも適用可能であり、第2製造方法はヘキサゴナル構造にのみ限定される。また、それぞれの製法は、いくつかの工程から構成される。第1製造方法は、原料を混合しシリカを形成させる工程と、メソポアを磁場により配向させる工程との2つに分けられる。また、第2製造方法は、界面活性剤の存在下、ケイ素化合物を加水分解しシリカを形成させる工程と、メソポアを磁場により配向させる工程、該シリカメソ構造体中の界面活性剤を除去し中空の構造とする工程、該シリカメソ構造体中の中空になったメソポア中に、イオン伝導性を有する物質を担持する工程の、4つの工程から構成される。

【0038】第1製造方法は、使用する界面活性剤が分子内にイオン伝導性に寄与する部位を有する必要がある

り、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシドなどのアルキレンエーテル構造を有するポリエチレンオキシドアルキレンエーテルのような非イオン系界面活性剤などの界面活性剤に限定されるが、界面活性剤を除去しなくてよいことから、製造方法が簡易である利点がある。また第2製造方法は、一度界面活性剤を除去する必要があり作成プロセスが煩雑になるが、使用可能な界面活性剤が限定されない利点があり、第1製造方法で好ましく用いられる界面活性剤以外でもアルキルアンモニウム塩などのカチオン性界面活性剤も使用可能である。

【0039】まず、第1製造方法について説明をする。シリカを形成させる工程は、前述したような界面活性剤の存在下でケイ素化合物を加水分解させ、ゾル溶液を得る工程である。この時には少なくとも界面活性剤、ケイ素化合物、水、電解質が必須であるが、この他に触媒、溶媒を加えても良い。またこれらの添加（混合）する順番は特に限定しないが、反応開始剤が触媒かケイ素化合物であるため、好ましくは、触媒かケイ素化合物を最後に加え、反応を開始することが好ましい。また、反応時において、加熱、または減圧を行うことにより反応の進行を促進しても良い。

【0040】本発明でのメソ構造体を配向させるために必要な磁場強度は、使用する界面活性剤、水の量、界面活性剤の分子集合体の形成される条件等により最低必要強度が全て異なるため限定ができないが、最低1T程度以上あればよい。また良好な配向性を得るために、磁場発生装置内に温度制御できる部位があり、所望の集合体構造を形成する温度にて磁場配向及びシリカ形成が行われることがより好ましい。

【0041】イオン伝導性固体電解質を作成するための基板、容器も特に限定しない。また、基板上に、電場印加用の電極パターンを形成した基板を用いても良い。しかし、基板とシリカが化学的結合、または物理的に結合し、基板とシリカが剥離しないことが必要である。

【0042】次に第2製造方法について説明をする。シリカを形成させる工程は、前述したような界面活性剤の存在下でケイ素化合物を加水分解させ、ゾル溶液を得る工程である。この時には少なくとも界面活性剤、ケイ素化合物、水が必須である。またこれらの添加（混合）する順番は特に限定しないが、反応開始剤が触媒かケイ素化合物であるため、好ましくは、触媒かケイ素化合物を最後に加え、反応を開始することが好ましい。また、反応時において、加熱、または減圧を行うことにより反応の進行を促進しても良い。

【0043】本発明でのメソポア方向を配向させるために必要な磁場強度や、イオン伝導性固体電解質を作成するための基板、容器も第1製造方法と同じである。

【0044】細孔中から界面活性剤を除去する方法はいくつかあり、焼成、溶剤抽出、オゾン処理、超臨界状態の流体を用いた抽出等が挙げられるが特に限定しない。

例えば、空气中、500℃で10時間焼成することによって、メソ構造、及びその一軸配向性をほとんど破壊することなくメソ構造体薄膜から完全に界面活性剤を除去することができる。オゾン処理は、紫外光によって生成するオゾンを用いて界面活性剤を酸化し、細孔内から除去する方法で、例えば出力6.8W、波長254~180nmの紫外光を用いて24時間室温で処理することにより、ほぼ完全に有機成分を除去することが可能である。オゾン処理は、試料に熱ダメージを与えないので、焼成に耐えられない材質の基板上に形成されたシリカメソ構造体から有機成分を除去するのに適した方法である。また、溶剤抽出を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、特殊な装置を用いることなく、焼成に耐えられない材質の基板上に形成されたシリカメソ構造体から有機成分を除去することが可能である。

【0045】イオン伝導性を有する物質を担持させる工程では、イオン伝導性を有する物質を溶融させ、シリカメソ構造体に直接含浸させる方法、該イオン伝導性を有する物質を溶媒に溶解させ、シリカメソ構造体に含浸させて乾燥させる方法等の中から選択される。

【0046】この際のイオン導電性を有する物質の他に、ポリカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド等の電解液、ポリアルキレングリコールやポリアルキレンオキシドのような輸送を補助する物質を添加しても良い。また、使用する溶媒はイオン導電性を有する物質、または上記電解液や輸送を補助する物質がこれに溶解すればよく、特に限定しない。さらにこれらの溶媒がイオン伝導性を阻害する場合は、乾燥等により溶媒を除去する必要がある。

【0047】一例として、イオン伝導性を有する物質を溶融させ、シリカメソ構造体に含浸させる方法では、ポリエチレングリコールとイオン伝導性物質としての塩化リチウムを混合し加熱溶解させたところへ、該シリカメソ構造体を入れ含浸し、取り出すことでイオン導電性固体電解質が作成される。

【0048】以上の説明を元に、本発明の形態の一例を図1に示す。シリカメソ構造体12にはヘキサゴナル構造を持ったメソポアが一軸配向して存在している。そのポア17の1つを拡大すると、界面活性剤がミセル構造をとっている。そして界面活性剤の親水性部14内に移動するイオン15が存在する。対イオン16が界面活性剤の疎水性部13近傍に存在する。このことにより、イオン移動に異方性を持たせることができ、対イオンの移動を抑えることが可能である。

【0049】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を詳細に説明するが、これらは本発明の範囲を何ら制限するものではない。

【0050】実施例1

ポリエチレンオキシド10ラウリルエーテル (Aldrich社製) 2.0g、オルトケイ酸エチル (東京化成(株)製) 2.8g、テトラフルオロメタンスルホン酸リチウム (キシダ化学(株)製) 0.2g、水2.0gを加え、80℃になるよう加熱かく拌した。これに濃塩酸(約35%、キシダ化学(株)製) 0.2gを加え、減圧下30分加熱かく拌した。得られた溶液をテフロンで作成した幅1インチ、長さ1インチ、高さ1.5インチのセルに気泡が入らないよう注入した。このセルを温度制御可能な超伝導磁場発生装置(11.7T)に挿入し、磁場を発生させながら80℃から0.5℃/minで室温まで冷却し、イオン伝導性固体電解質を作成した。

【0051】上記作成法と同じ条件で、薄いイオン伝導性固体電解質を作成し、偏光顕微鏡で観察したところ、最暗位置が観測され、細孔構造の一軸配向性が示唆された。CuK α 、管電圧40kV、管電圧30mA、0.02°ステップ、1°/minの条件でX線回折により分析を行ったところ、ヘキサゴナル構造に特徴的な回折パターンが得られ、(100)面の面間隔は4.6nmであった。さらに形成されたメソ構造体のメソチャンネルの配向方向は、磁場方向に対して平行であることが面内X線回折分析によって確認された。

【0052】さらに、このイオン伝導性固体電解質に、電界印加方向がチャンネル方向に平行になるように100nmの膜厚の白金電極をプラズマスパッタにより形成し、素子を作成した。

【0053】この素子の各白金部位に端子をつなぎ、 $1.3 \times 10^{-3} \text{Pa}^{-1}$ (10⁻⁵torr)、100℃の条件下で1日乾燥したあと、インピーダンスをインピーダンス測定装置SI1287 (Solatoron社製)により測定した。測定方向は、図2中、配向したチャンネル方向に平行な方向をx軸、チャンネル方向に対し垂直になる方向をy軸、z軸とした。その結果、25℃においてx軸方向での伝導度は $2.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^{-1}$ を示し、温度依存性もArrheniusの式に則った。また、y軸、z軸方向の伝導度は測定限界以下で、ヘキサゴナル構造を持った1軸性イオンチャンネルによる異方性が確認された。

【0054】実施例2

ポリエチレンオキシド10ステアリルエーテル (Aldrich社製) 2.0g、オルトケイ酸エチル (東京化成社製) 2.8g、テトラフルオロメタンスルホン酸リチウム (キシダ化学(株)製) 0.2g、水2.0gを加え、80℃になるよう加熱かく拌した。これに濃塩酸(約35%、キシダ化学(株)製)、0.2gを加え、減圧下30分加熱かく拌した。得られた溶液をテフロンで作成した幅1インチ、長さ1インチ、高さ1.5インチのセルに気泡が入らないよう注入した。このセルを温度制御可能な超伝導磁場発生装置(11.7T)に挿入

し、磁場を発生させながら80℃から0.5℃/minで室温まで冷却し、イオン伝導性固体電解質を作成した。

【0055】得られたイオン伝導性固体電解質を実施例1と同様にX線回折装置により測定したところ、面間隔6.4nmの周期性を持つラメラ構造の形成が確認された。また、形成されたメソ構造体のラメラ構造の層法線方向は、磁場方向に対して垂直であることがX線回折分析によって確認された。

【0056】さらに、本例も実施例1と同様に、プラズマスパッタにより白金電極を作成し、素子を作成した。

【0057】これを実施例1と同様の条件で、インピーダンス測定を行った。測定方向は、図2中、磁場印加方向をx軸、メソ構造体のラメラ構造の層法線方向、すなわち磁場方向に対して垂直な方向をz軸とした。その結果、25℃においてx軸、y軸方向の伝導度が $2.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^{-1}$ を示し、z軸方向の伝導度は測定限界以下で、ラメラ構造を持った平面性イオンチャンネルによる異方性が確認された。また、イオン伝導性が観測されたx軸方向のイオン伝導度の温度依存性もArrheniusの式に則った。

【0058】実施例3

基板にイオン導電性固体電解質を作成するにあたり、図3に示すような基板を作成した。用いた基板は1インチ角の無アルカリガラス (Corning社製7059)であり、該基板の表面には図3の如く白金のパターニングが施してある。この基板を図4の如く、電極に配線を施し、電極より外側にテフロン製の隔壁で覆って基板と密着した。

【0059】ポリエチレンオキシド10ラウリルエーテル (Aldrich社製) 2.0g、オルトケイ酸エチル (東京化成(株)製) 2.8g、テトラフルオロメタンスルホン酸リチウム (キシダ化学社製) 0.2g、水2.0gを加え、80℃になるよう加熱かく拌した。これに濃塩酸(約35%、キシダ化学(株)製)、0.2gを加え、減圧下30分加熱かく拌した。得られた溶液を、あらかじめ上記の基板上に気泡が入らないように移した。この基板を温度制御可能な超伝導磁場発生装置(11.7T)に挿入し、磁場を発生させながら80℃から0.5℃/minで室温まで冷却し、イオン伝導性固体電解質を作成した。この時の基板に対する磁場の方向が図3に示すような方向になるようにした。

【0060】得られたイオン伝導性固体電解質を実施例1と同様にX線回折装置により測定したところ、面間隔4.6nmの周期性を持つヘキサゴナル構造のシリカメソ構造体の形成が確認された。

【0061】さらに形成されたメソ構造体のメソチャンネルの配向方向は、磁場方向に対して平行であることが面内X線回折分析によって確認された。

【0062】さらに、このイオン伝導性固体電解質の表

面に白金電極を形成し、厚さ方向のイオン伝導度の測定をできるようにした。これを実施例1と同様にインピーダンス測定を行った。測定方向は、図2中、チャンネル方向に平行になる方向をx軸、チャンネル方向に対し垂直になる方向をy軸、z軸とした。その結果、25℃においてx軸方向の伝導度が $2.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-1}$ を示し、イオン伝導性の温度依存性はArrheniusの式に則った。また、y軸、z軸方向の伝導度は測定限界以下で、ヘキサゴナル構造を持った1軸性イオンチャンネルによる異方性が確認された。

【0063】実施例4

超伝導磁場発生装置内で配向処理を施す際に温度制御を行わない以外は、実施例3と同じ処方によりイオン伝導性固体電解質を電極を形成した基板上に作成した。得られたイオン伝導性固体電解質を実施例1と同様にX線回折装置により測定したところ、面間隔4.5nmの周期性を持つヘキサゴナル構造のシリカメソ構造体が形成されたことが確認された。さらに形成されたメソ構造体のメソチャンネルの配向方向は、磁場方向に対して平行であることが面内X線回折分析によって確認された。

【0064】さらに、このイオン伝導性固体電解質の表面に白金電極を形成し、厚さ方向のイオン伝導度の測定をできるようにした。この素子を実施例1と同様にインピーダンス測定を行った。測定方向は、図2中、配向したチャンネル方向に平行な方向をx軸、チャンネル方向に対し垂直になる方向をy軸、z軸とした。

【0065】これを実施例1と同様にインピーダンス測定を行った。測定方向は、図2中、チャンネル方向に平行になる方向をx軸、チャンネル方向に対し垂直になる方向をy軸、z軸とした。その結果、25℃においてx軸方向の伝導度が $9.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-1}$ を示し、イオン伝導性の温度依存性はArrheniusの式に則った。また、y軸、z軸方向の伝導度は測定限界以下で、ヘキサゴナル構造を持った1軸性イオンチャンネルによる異方性が確認された。実施例3と比較し、温度制御を行わないと、伝導性が低下することがわかったが、プロセス上温度制御を行わないことで工程が簡略化される。

【0066】実施例5

ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (Aldrich社製) 2.0g、オルトケイ酸エチル (東京化成(株)製) 2.8g、水2.0gを加え、80℃になるよう加熱かく拌した。これに濃塩酸 (約35%、キシダ化学(株)製) 0.2gを加え、減圧下30分加熱かく拌した。得られた溶液をテフロン製の幅1インチ、長さ1インチ、高さ1.5インチのセルに気泡が入らないよう注入した。この容器を温度制御可能な超伝導磁場発生装置 (11.7T) に挿入し、磁場を発生させながら80℃から0.5℃/minで室温まで冷却し、シリカメソ構造体を作成した。

【0067】得られたシリカメソ構造体を実施例1と同

様にX線回折装置により測定したところ、面間隔4.6nmの周期性を持つヘキサゴナル構造を持つシリカメソ構造体の形成が確認された。形成されたメソ構造体のメソチャンネルの配向方向は、磁場方向に対して平行であることが面内X線回折分析によって確認された。さらに、これを空气中、昇温速度2℃/minで540℃まで加熱して界面活性剤の除去を行った。焼成したシリカメソ構造体も、同様にX線回折測定を行ったところ、配向したヘキサゴナル構造が保持されていることが確認された。

【0068】この焼成したシリカメソ構造体にテトラフルオロメタンスルホン酸リチウム (キシダ化学社製)

0.2gとポリエチレングリコール (数平均分子量1500、Aldrich社製) 2.0gを加熱溶解させた溶液に一晩浸漬した。その後溶液から取り出し、表面を良く拭き取り、各面に白金電極を形成し、イオン伝導性固体電解質素子を作成した。

【0069】この素子を実施例1と同様にインピーダンス測定を行った。測定方向は、図2中、配向したチャンネル方向に平行な方向をx軸、チャンネル方向に対し垂直になる方向をy軸、z軸とした。その結果、25℃においてx軸方向の伝導度が $2.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-1}$ を示し、イオン伝導性の温度依存性はArrheniusの式に則った。また、y軸、z軸方向の伝導度は測定限界以下で、ヘキサゴナル構造を持った1軸性イオンチャンネルによる異方性が確認された。また、後述する実施例6と比較し、浸漬時間が長い、伝導度が高いと言う利点がある。

【0070】実施例6

実施例5と同様に作成し、焼成したシリカメソ構造体を、テトラフルオロメタンスルホン酸リチウム (キシダ化学社製) 0.2gとポリエチレングリコール (数平均分子量1500、Aldrich社製) 2.0gをジメトキシエタン2mlに加熱溶解させた溶液に5時間浸漬し、室温にて乾燥させた以外は、実施例5と同じ処方でイオン導電性固体電解質を作成した。

【0071】この素子を実施例1と同様にインピーダンス測定を行った。測定方向は、図2中、配向したチャンネル方向に平行な方向をx軸、チャンネル方向に対し垂直になる方向をy軸、z軸とした。その結果、イオン伝導性の温度依存性は高温側がわずかにArrheniusの式に則らなかったが、25℃においてx軸方向の伝導度が $7.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-1}$ と高い値を示した。これはジメトキシエタンの沸点が低く、わずかながら揮発してしまっただめと思われる。しかしながら、実施例5と比較し短い時間で浸漬でき、プロセスに有利である。また、y軸、z軸方向の伝導度は測定限界以下で、ヘキサゴナル構造を持った1軸性イオンチャンネルによる異方性が確認された。

【0072】比較例1

超伝導磁場発生装置内で磁場を発生させない以外は、全て実施例1と同じ処方によりイオン伝導性固体電解質を作成し、インピーダンス測定を行った。その結果、全ての方向において、伝導性の異方性が見られず、伝導度も25℃で $6.0 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^{-1}$ を示し、本発明の実施例の方が優れていることがわかった。

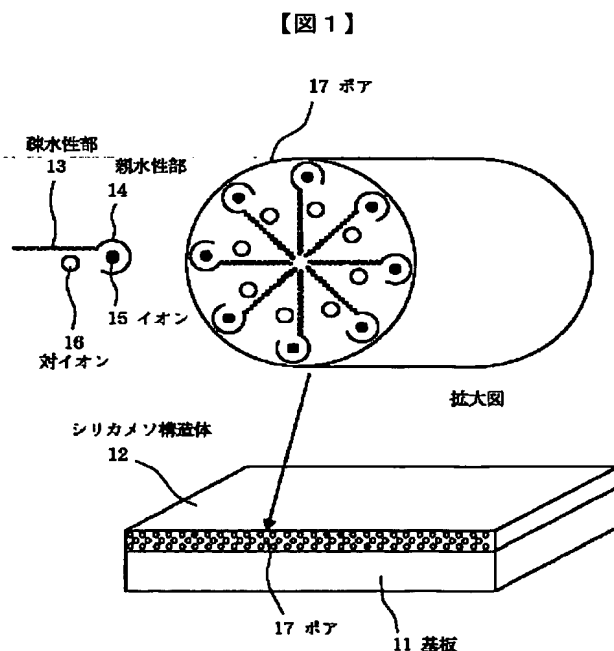
【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、強磁場下での処理により構造に方向性を付与したシリカメソ構造体を用いたイオン伝導性固体電解質を用いることによって、少なくとも1方向以上に異方性を有する高いイオン伝導度を有する安定な固体電解質を得ることができる。

【0074】また、本発明の製造方法は、イオン伝導性に異方性を有した高いイオン伝導度を有する安定な固体電解質素子を容易に得ることができる。また、本発明は、上記のイオン伝導性に異方性を有した高いイオン伝導度を有する安定な固体電解質を用いた素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のイオン伝導性固体電解質の一実施態様を示す概略図である。



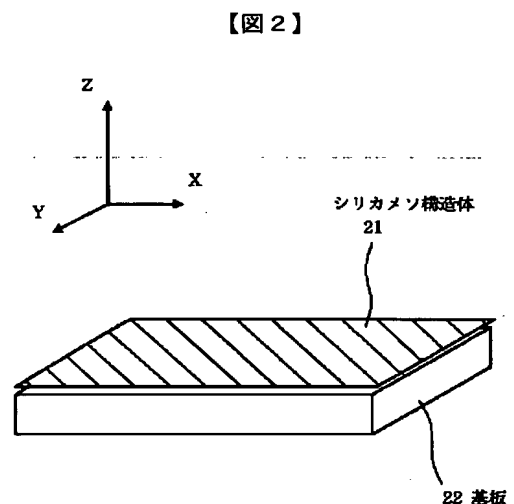
【図2】本発明の実施例中のインピーダンス測定における配向方向と測定方向を示す概略図である。

【図3】本発明の実施例中におけるインピーダンス測定における配向方向と測定方向を示す概略図である。

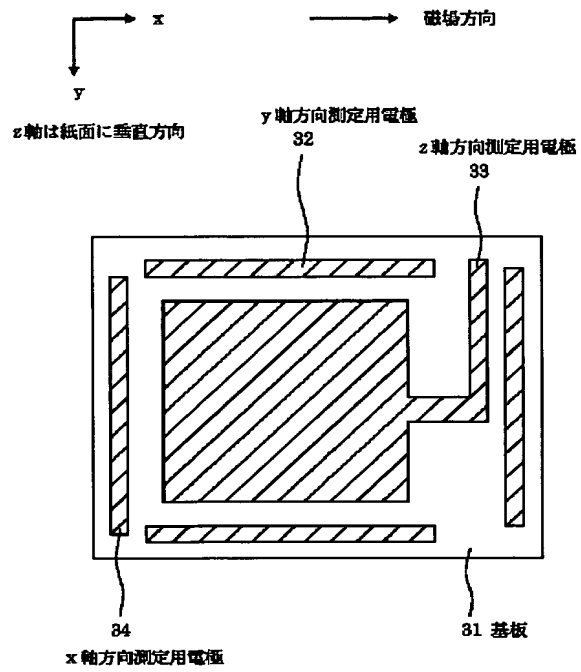
【図4】本発明の実施例3中における基板の一実施態様を示す概略図である。

【符号の説明】

- 11 基板
- 12 シリカメソ構造体
- 13 界面活性剤の疎水性部
- 14 界面活性剤の親水性部
- 15 電解質の移動するイオン
- 16 電解質の対イオン
- 17 ポア
- 21 シリカメソ構造体
- 22 基板
- 31 基板
- 32 y軸方向測定用電極
- 33 z軸方向測定用電極
- 34 x軸方向測定用電極
- 41 基板
- 42 テフロン製隔壁
- 43 リード線



【図3】



【図4】

